# Über die Atomwärme des Stickstoffes in seinen festen Verbindungen.

Von Joh. Tollinger.

(Mit 1 Holzschnitt.)

In den Ann. Ch. Pharm. Suppl. III, 1, 289 findet sich von Kopp eine Zusammenstellung der berechneten und durch Versuche gefundenen specifischen Wärme von starren Körpern. Bei Vergleichung dieser Werthe fällt es sogleich auf, daß besonders bei den Verbindungen mit Cl, Fe, N, Mg, Al, Si, die Zahlen für die berechnete und beobachtete specifische Wärme ziemlich differiren, während sie für die meisten anderen Substanzen ganz gut übereinstimmen.

Ich stellte mir nun die Aufgabe, zu ermitteln, ob diese Unterschiede nur Versuchsfehlern bei Bestimmung der specifischen Wärme zuzuschreiben sind, oder ob dieselben auch bei genaueren Versuchen resultiren und daher in der Natur der Substanz selbst begründet erscheinen. Diese Untersuchung führte ich nun für Stickstoff in der Weise aus, daß ich möglichst genau die specifische Wärme von Chlorammonium und von salpetersaurem Ammoniak bestimmte und daraus die Atomwärme des Stickstoffes ermittelte; denn ich hielt es für vortheilhafter, nur zwei von den stickstoffhältigen Substanzen, diese aber eingehender zu untersuchen, als Schlüsse und Folgerungen aus mehreren aber weniger genauen Bestimmungen zu ziehen.

Chlorammonium und salpetersaures Ammoniak wählte ich unter den vielen zu Gebote stehenden Substanzen dieser Art erstlich deßhalb, weil beide sehr viel Stickstoff enthalten, und zweitens, weil ihre beobachteten specifischen Wärmen den berechneten gegenüber nach den entgegengesetzten Seiten abweichen; nach Kopp ist nämlich die beobachtete specifische Wärme des $NH_4Cl$ 0·373, die berechnete 0·411, während sich für $N_2H_4\Theta_3$ 0·455 als beobachtete und

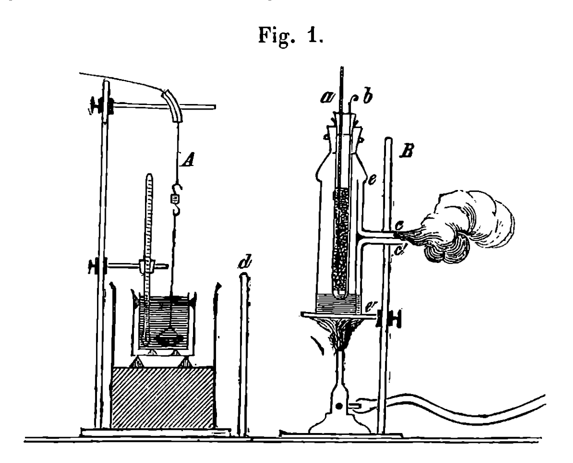
0·425 als berechnete ergeben. Was ihre Untersuchung etwas erschwert ist nur der bereits von Kopp bemerkte Umstand, von dem ich mich auch durch eigene Versuche überzeugte, daß nämlich diese beiden Substanzen bei höheren Temperaturen moleculare Umänderungen erleiden, weßhalb man bei den Bestimmungen nur niedere Temperaturen anwenden kann, bei welchen dieselben noch nicht eintreten; allein die nämlichen Eigenschaften zeigen auch fast alle anderen stickstoffhältigen festen Körper, die man zu diesem Zwecke verwenden könnte.

## Methode der Bestimmungen.

Für die meisten meiner Versuche wählte ich die Mischungsmethode mit Benützung des von Regnault construirten Apparates, der nur durch einige kleine Abänderungen für diesen speciellen Fall bequemer gemacht worden war.

Besonders hielt ich mich dabei an die von Pfaundler im LIV. Bde. d. Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. II. Abth. Juli-Heft 1868 bekannt gegebenen Verbesserungen.

Fig. 1.




*A* stellt das Calorimeter und *B* den Erhitzungsapparat in $1/_{10}$ der natürlichen Größe dar. Das Calorimeter war ein gleichseitiger Cylinder aus dünnem Messingblech, in welchen ein Thermometer und ein feines Drathkörbchen zum Bewegen der Flüssigkeit tauchte; letzteres hing an einem Seidenfaden und wurde durch ein Räderwerk beliebig schnell und hoch gehoben. Durch Korkschneiden getrennt

umgab diesen Cylinder ein etwas größerer von gleichem Materiale; ein Becherglas, in dem das Ganze stand, hielt die vom Körper des Beobachters ausgehende Wärme so wie allenfallsige Luftströme ab.

Der Siedeapparat besteht aus einer Blechbüchse, in welcher mittelst eines Korkes eine Glaseprouvette befestiget wird, die den zu untersuchenden Körper aufnimmt und durch einen Kork geschlossen wird. Der durch eine Gasflamme entwickelte Dampf erfüllt den ganzen Raum und gelangt dann von oben durch die Röhre *ec* in das Freie oder für den Fall, daß niedere Siedetemperaturen verwendet wurden, in einen mit der Röhre verbundenen Kühler, von dem er condensirt durch die Röhre *c′ e′* wieder zurückfließen konnte.

Um beliebig niedere Siedetemperaturen herstellen zu können, setzte ich mit dem einen Ende der Kühlerröhre ein Manometer in Verbindung, das ich vom Erhitzungsapparate durch einen eingeschalteten Hahn absperren konnte, um nicht bei jedem Versuche den ganzen Raum von neuem evacuiren zu müssen.

Einigemale benützte ich auch Schwefelkohlenstoff oder Schwefeläther, welche bei 44° und 35° Cels. zum Sieden gelangen.

In jedem dieser drei letzten Fälle muß die Siedetemperatur durch ein in die Substanz gestecktes Thermometer *a* bestimmt werden, da die aus Siedepunktstabellen entnommenen Werthe mit den wirklichen, hier erreichten, nicht übereinstimmen, während man im Falle, wo die Dämpfe in das Freie gelangen, bis auf 0·02 oder 0·03 genau die berechneten Temperaturen erhält.

Bei der Ausführung des Versuches füllt man die Eprouvette mit der zu prüfenden Substanz, etwas bis ober die Hälfte, wiegt sie, setzt sie in den Apparat, verschließt die Öffnung, und läßt dann sieden.

Was die Dauer des Siedens anbelangt, so zeigten directe Versuche, daß das Innere längstens binnen 40 Minuten die Temperatur des Dampfes annimmt. Ermittelt man die Siedetemperatur durch ein hineingestecktes Thermometer, so wartet man, bis letzteres eine constante Temperatur anzeigt. Um einer Abkühlung des Dampfes von außen vorzubeugen, umhüllte ich das Gefäß mit Watte, und setzte auch von oben herab über die Mündung der Eprouvette eine Kappe von diesem Stoffe.

Inzwischen füllte ich das Calorimeter mit einer bestimmten Menge Terpentinöl, welche ich entweder mittelst der Wage oder einer Bürette ermittelte, tauchte das Thermometer hinein und setzte dann das Räderwerk in Gang, damit das Ganze ungefähr die Temperatur des Zimmers annahm.

Einige Zeit vor den Einschütten der Substanz notirte ich im Anfange und am Ende von 10 Intervallen zu 20 Secunden, die eine Uhr signalisirte, die Temperatur der Flüssigkeit, las dazwischen den Barometerstand ab, näherte den Siedeapparat dem Calorimeter und leerte im Augenblicke des zehnten Signales nach Entfernung von Kappe und Kork die Substanz in das Calorimeter, worauf der Apparat bei Seite geschoben wurde. Da manchmal beim Umkippen die Öffnung der Eprouvette durch die Substanz verstopft wurde, so befestigte ich an einem Drathe *b* ein Metallplättchen derart, daß mit dem Herausziehen des Korkes auch der Schieber und mit ihm der Körper herausgezogen wurde. Ein Schirm *d* hielt die vom Apparate ausgestrahlte Wärme ab. Das allenfalls in die Substanz gesteckte Thermometer wird kurz vor dem Entleeren herausgenommen, nachdem zuvor die Temperatur abgelesen wurde.

Von da an wird der Stand des Thermometers alle 20 Secunden abgelesen, und zwar so lange, bis nach Eintritt des Maximums die Differenzen in den Drittelminuten fast constant geworden sind.

Wiegt man nun noch die von außen gereinigte Eprouvette sammt den allenfalls zurückgebliebenen Substanztheilen, so ist der Versuch beendet.

Bezüglich der Berechnung theile ich nur mit, daß ich die Correction, welche die Wärmeausstrahlung des Calorimeters nöthig macht, nach der von Regnault aufgestellten Methode ermittelte, mit der Umgestaltung, welche Pfaundler in Poggend. Ann. CXXIX, 102 veröffentlicht hat.

Darnach berechnet sich die Correction aus der Formel

$$c = nv + \frac{v'-v}{t'-t}\left(\sum_{1}^{n-1}\Theta + \frac{\Theta_o + \Theta_n}{2} - nt\right).$$

Dabei bedeutet $n$ die Anzahl der Intervalle vom Hineinschütten der Substanz bis zur Abgabe aller überschüssigen Wärme derselben, $v$ den mittleren Verlust an Wärme per Intervall und $t$ die Mittel-

temperatur der Anfangsperiode, d. h. bis zum Hineinleeren des Körpers; $v'$ und $t'$ dieselben Größen während der Endperiode, d. i. von dem Augenblicke an, wo die Temperaturdifferenzen constant werden; $\Theta_1$, $\Theta_2 \ldots \Theta_n$ bezeichnen die Temperaturen am Ende des 1., 2. . . . $n$. Intervalles der Mittelperiode.

Diese Correction $c$ zu $\Theta_n$ addirt, gibt das wahre Maximum der Temperatur.

Zum besseren Verständniß der Bedeutung und des Gebrauches dieser Formel habe ich alle einzelnen Daten eines Versuches mit seiner Berechnung angeführt.

Zur Bestimmung der specifischen Wärme des Terpentinöles benützte ich die bekannte Methode, indem ich einen Körper von bekannter specifischer Wärme, nämlich Kalkspath, erhitzte und diesen dann in der Flüssigkeit abkühlte.

Ferner wendete ich auch das von Regnault benützte Verfahren an, indem ich die zu untersuchende Substanz in einem Blechcylinder von 220 Mm. Höhe und 30 Mm. Durchmesser im schmelzenden Eise bis 0° abkühlte und so in die 5 bis 10° über die Zimmertemperatur erwärmte Flüssigkeit leerte.

Man hat dabei den Vortheil, die Anfangstemperatur des Körpers ohne Thermometer sehr genau zu kennen.

Natürlich war hier der Cylinder nie viel über die Hälfte gefüllt, mit einem Korke verschlossen und auch oben von Eis bedeckt.

Endlich suchte ich die specifische Wärme dadurch zu bestimmen, daß ich nach Pape die Substanz gleich anfangs in das Terpentinöl legte, und dann die Temperaturerhöhung beobachtete, welche das Eintauchen eines erhitzten Körpers hervorbringt. Dazu benützte ich kleine Kupferscheibchen, die ich im früher erwähnten Apparate erwärmt hatte.

Die Berechnung der Correction war bei allen Methoden dieselbe.

Die beiden letzteren Methoden sind für diesen speciellen Fall besonders deßhalb von Vortheil, weil sie gestatten, die specifische Wärme der Körper bei sehr niedrigen Temperaturen zu ermitteln.

Leider bestätigten auch meine Versuche die schon von Kopp bemerkte Ungenauigkeit der zuletzt angeführten Methode.

## Vorarbeiten.

Um für die Genauigkeit meiner Versuche möglichst große Garantie bieten zu können, wurden alle Vorarbeiten mit besonderer Vorsicht ausgeführt.

Zur Bestimmung der Temperatur im Calorimeter benützte ich ein von Fastrè in Paris angefertigtes Thermometer mit willkürlicher Theilung, welches von —2° bis gegen 40° reichte und von dem beiläufig zwölf Divisionen auf 1° Cels. gingen, so daß noch $1/_{120}$ eines Grades abgelesen werden konnten; seinen Eispunkt fand ich bei 25·5.

Dieses verglich ich nun mit einem ebenfalls von Fastrè angefertigten Normalthermometer, das Pfaundler mit zwei Thermometern Regnault's im Collége de Françe auf die Richtigkeit seiner Kalibrirung untersucht und vollkommen gut befunden hatte. Nach sorgfältiger Bestimmung der Normalpunkte berechnete ich aus zwölf Vergleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate für erstbenanntes Thermometer die Reductionsgleichung: $x = 0{\cdot}08644\,(y - 26)$, während sich für das Normalthermometer der Factor 0·21374 ergab; der Nullpunkt des letzteren war bei 49·8.

Der Wasserwerth des Thermometers berechnet sich aus dem Gewichte des Quecksilbers = 8·25 Gramm (von Fastrè bestimmt) und dem Volumen des eingetauchten Thermometers auf 0·6088.

Um die niederen Temperaturen in der Eprouvette zu bestimmen, verwendete ich ein feines Thermometer von Geissler in Bonn; dies war in $1/_{10}$ Grade getheilt, reichte etwas über 45° Cels., hatte den Nullpunkt bei 0·00 und den Factor 0·9935.

Der Wasserwerth des Calorim. und des Rührers wurde von Zeit zu Zeit wieder neu berechnet, da sich das Gewicht desselben durch das häufige Reinigen etwas änderte.

Die Flüssigkeitsmenge wurde gewöhnlich so genommen, daß der Gesammtwasserwerth, der bequemeren Rechnung wegen, irgend eine runde Summe bildete.

Um die Verläßlichkeit der Methode zu prüfen, machte ich zuerst einige Probeversuche mit durchsichtigem, reinem, isländischem Kalkspathe in beiläufig 3 Mm. langen Stücken, dessen specifische Wärme

ich durch vier Versuche bestimmte; einen davon gebe ich detaillirt, die übrigen in ihren Hauptzahlen.

| | |
|---|---|
| Wasserwerth des Calorimeters sammt Rührer und Thermometer | 2·38 Grm. |
| Gewicht des Wassers | 97·62 |
| Gesammtwasserwerth | 100 |
| Gewicht der Substanz | 28·418 „ |
| Reducirter Barometerstand | 720·0 Mm. |
| Berechnete Temperatur des Dampfes | 98·50° Cels. |

| | Intervalle | Temper. in Theilstr. d. Therm. | Differenzen |
|---|---|---|---|
| Anfangsperiode | 0 | 226·8 | |
| | 10 = $\Theta_0$ | 226·2 | |
| Mittelperiode ...... | 11 = $\Theta_1$ | 274·2 | |
| | 12 | 276·5 | |
| | 13 | 277·2 | |
| | 14 | 277·3 | |
| | 15 | 277·3 | 0·0 |
| | 16 = $\Theta_n$ | 277·1 | —0·2 |
| Endperiode. ...... | 18 | 276·8 | —0·3 |
| | 17 | 276·5 | —0·3 |
| | 19 | 276·2 | —0·3 |
| | 20 | 275·9 | —0·3 |

Daraus ergeben sich zur Berechnung der Correction folgende Daten.

$$n = 6 \quad ; v = \frac{226{,}8 - 226{,}2}{10} = 0{,}06; t = \frac{226{,}8 + 226{,}2}{2} = 226{,}4$$

$$nv = 0{,}36; v' = \frac{276{,}8 - 275{,}9}{3} = 0{,}3 \ ; t' = \frac{276{,}8 + 275{,}9}{2} = 276{,}3$$

$$v' - v = 0{,}24; t' - t = 49{,}9; \sum_{1}^{n-1} \Theta + \frac{\Theta_0 + \Theta_n}{2} = 1382{,}5 + 251{,}7$$

$= 1634{,}2$; $nt = 1358{,}4$; daher

$$c = 0{,}36 + \frac{0{,}24}{49{,}9}(1634{,}2 - 1358{,}4) = 1{,}7$$

Wahre Endtemperatur $\Theta = 277{,}1 + 1{,}7 = 278{,}8$ Theilstr. $= 21{,}85^\circ$ C.

Temperaturerhöhung $= 278{,}8 - 226{,}2 = 52{,}6$ $= 4{,}55$

$$\text{Also die specifische Wärme } S = \frac{4{,}55.100}{28{,}816.76{,}65} = 0{,}206.$$

Für die anderen Versuche gelten folgende Zahlen:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Gesammtwasserwerth | $W$ | = | 100 | 100 | 100 |
| Gewicht der Substanz | $P$ | = | 26·640 | 26·661 | 28·422 |
| Temperatur des Dampfes | $T$ | = | 98·51 | 98·63 | 98·60 |
| Anfangstemperatur in Theilstrichen des Thermometers | $\Theta_0$ | = | 170·7 | 215·9 | 203·8 |
| Endtemperatur (nicht corr.) | $\Theta_n$ | = | 222·1 | 264·1 | 256·1 |
| Corrigirte Endtemperatur in Graden Cels. | $\Theta$ | = | 16·99° C. | 20·70 | 19·96 |
| Temperaturzunahme | $\Delta\Theta$ | = | 4·49 „ | 4·27 | 4·59 |
| Specifische Wärme | $S$ | = | 0·207 | 0·206 | 0·205 |
| Mittel aus allen Versuchen | $S$ | = | | 0·206 | |

Diese Zahl stimmt ganz gut mit der von Pfaundler für diese Substanz gefundenen, nämlich 0·20575.

Deßhalb legte ich auch diese letztere für die nun folgenden Bestimmungen der specifischen Wärme des Terpentinöls, welches ich wegen der Löslichkeit der untersuchten stickstoffhältigen Körper in Wasser wählte, zu Grunde.

Bei der nun folgenden Zusammenstellung der gefundenen Werthe bezeichnet $G$ das Gewicht des Terpentinöls, $W$ den Wasserwerth des Calorimeters sammt Rührer und Thermometer; $L$ die Temperatur der Luft.

| Terpentinöl | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX |
| $G$ | 180 Gr. | 180 Gr. | 180 Gr. | 180 Gr. | 180 Gr. | 180 Gr. | 180 Gr. | 180 Gr. | 180 Gr. |
| $P$ | 26,538 | 30,120 | 26,292 | 30,149 | 31,233 | 30,165 | 31,108 | 30,301 | 29,882 |
| $T$ | 98,21 | 98.23 | 98,23 | 98,02 | 98,37 | 98,14 | 98,09 | 98,31 | 98,41 |
| $W$ | 3,697 | 3,703 | 3,703 | 3,686 | 3,686 | 3,686 | 3,686 | 3,686 | 3,675 |
| $\Theta_o$ | 202,3 | 173,0 | 179,0 | 202,1 | 211,1 | 184,1 | 182,1 | 169,4 | 201,4 |
| $\Theta_n$ | 262,0 | 241.6 | 240,2 | 268,0 | 279,8 | 259,9 | 252,2 | 240,0 | 267,8 |
| $\Theta$ | 20,49° C. | 18,76° | 18,57 ° | 21,10° | 22,05° | 19,69° | 19,67° | 18,61° | 21,01° |
| $\Delta\Theta$ | 5,23° | 6,03 | 5,32 | 5,86 | 5,99 | 6,00 | 6,15 | 6,19 | 5,83 |
| $L$ | 17,0 ° | 15,1 | 15,5 | 16,8 | 16,4 | 19,8 | 14,4 | 14,6 | 15,5 |
| $S$ | 0,430 | 0,433 | 0,429 | 0,432 | 0,434 | 0,430 | 0,433 | 0,426 | 0,433 |

Als Mittel aller Bestimmungen erhält man den Werth $S$ = **0,431.**

Bei der aus allen Versuchen genommenen Mitteltemperatur von $L$ = **17,1**° C.

Regnault fand für diese Temperatur die specifische Wärme des Terpentinöles = 0,4307.

Aus der Identität dieser beiden Werthe schloß ich auf die Gleichheit beider Sorten und benützte zur Berechnung der specifischen Wärme des Terpentinöles bei verschiedenen Temperaturen die von Regnault aufgestellte Gleichung:

$$S_{t-t'} = A + B(t+t') + C(t^2+tt'+t'^2) \quad \text{wo } A = 0{,}41058,\ B = 0{,}00061934,\ C = 0{,}000001327.$$

## Bestimmungen.

Um das Verhalten von $NH_4Cl$ und $NH_4ONO_5$ bei höheren Temperaturen zu beobachten, machte ich einige Bestimmungen, bei welchen ich sie auf die Siedetemperatur des Wassers erhitzte.

Dabei bekamen die Krystalle das schon von Kopp beschriebene milchige und poröse Aussehen; war die Eprouvette geöffnet, so veränderte sich auch das Gewicht der Substanz; so bemerkte ich z. B. bei $NH_4ONO_5$, das ich bei offener Eprouvette eine Stunde in der Dampftemperatur ließ, einen Gewichtsverlust von 1·6%.

Vor den Versuchen wurden die Krystalle, besonders des letzteren Körpers, über Schwefelsäure getrocknet.

Bei diesen Versuchen ergaben sich nun folgende Zahlen:

| | $NH_4Cl$ | | | $NH_4ONO_5$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | I | II | III |
| $P$ | 3,645 Gr. | 15,437 Gr. | 15,606 Gr. | 18,203 Gr. | 11,050 Gr. | 4,855 Gr. |
| $W$ | 80 | 80 | 80 | 76,55 | 76,00 | 75,855 |
| $T$ | 98,21° C. | 98,32 | 98,31 | 98,04 | 98,18 | 98,19 |
| $L$ | 14,1 ° | 10,2 | 14,2 | 21,8 | 22,0 | 21,0 |
| $\Theta_o$ | 166,2 | 144,4 | 177,0 | 292,7 | 289,9 | 280,9 |
| $\Theta_n$ | 185,8 | 215,1 | 246,8 | 377,3 | 346,4 | 306,8 |
| $\Theta$ | 13,67° | 16,57° | 19,22° | 31,17° | 28,03° | 24,38° |
| $\Delta\Theta$ | 1,56 | 6,32 | 6,16 | 8,18 | 5,20 | 2,35° |
| $S$ | 0,405 | 0,401 | 0,404 | 0,506 | 0,509 | 0,507 |
| | Mittel $S$ = **0,403** | | | $S$ = **0,507** | | |

Zur Ermittelung der specifischen Wärme bei niederen Temperaturen machte ich zuerst eine Versuchsreihe nach der von Pape benützten Methode.

| | $NH_4Cl$ | | | $NH_4ONO_5$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | I | II | III |
| $P$ | 38,61 Gr. | 27,22 Gr. | 9,736 Gr. | 27.95 Gr. | 25,70 Gr. | 22,91 Gr. |
| $W$ | 74,305 | 64,771 | 72,022 | 73,807 | 73,763 | 69,824 |
| $W'$ | 5,200 | 5,066 | 5,214 | 5,205 | 5,137 | 5,482 |
| $T$ | 98.30° C. | 98,34° | 98,18° | 98,19° | 98,18° | 98,07 |
| $L$ | 21,2 ° C. | 20,0 | 21,1 | 21,1 | 21,2 | 22,6 |
| $\Theta_o$ | 270,2 | 256,7 | 300,8 | 281,8 | 278,8 | 309,8 |
| $\Theta_n$ | 318,0 | 311,8 | 353,8 | 329,0 | 327,2 | 360,2 |
| $\Theta$ | 25,31° C. | 24,79° | 28,54° | 26,4° | 26,15 | 28,98 |
| $\Delta\Theta$ | 4,20° | 4,85 | 4,75 | 4,29 | 4,28 | 4,44 |
| | 0,426 | 0,443 | 0,454 | 0,476 | 0,492 | 0,495 |
| | Mittel $S$ = **0,441** | | | $S$ = **0,488** | | |

($W'$ bedeutet hier den Wasserwerth des benützten Kupfers, während $W$ den des Calorimeters sammt Terpentinöl u. s. w. bezeichnet).

Offenbar sind alle diese Werthe zu groß und auch unter einander so wenig stimmend, daß man sie als Basis für daraus zu ziehende Folgerungen wohl kaum verwenden kann. Diese Ungenauigkeit zeigte sich auch bei einem Probeversuche mit Kalkspath, der die specifische Wärme desselben = 0·238 ergab, einen Werth, der um den 1/7·44 Theil zu groß ist. Würde ich für die Fehler bei den obigen Werthen das nämliche Verhältniß annehmen, so bekäme ich die Zahlen **0·381** und **0·422** als Resultat.

Bei der dritten Versuchsreihe verfuhr ich nach der Methode Regnault's, wobei ich als Siedeflüssigkeit Schwefelkohlenstoff oder Wasser in Verbindung mit einem Manometer benützte.

| $NH_4Cl$ | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV |
| $P$ | 27,37 Gr. | 27,712 | 27,166 | 30,609 |
| $W$ | 75,91 | 75,01 | 75,48 | 75,87 |
| $T$ | 44,2 | 44,5 | 44,5 | 44,6 |
| $\Theta_o$ | 287,8 | 267,1 | 276,0 | 279,9 |
| $\Theta_n$ | 317,0 | 300,1 | 307,5 | 314,0 |
| $\Theta$ | 25,19 | 23,8 | 24,4 | 24.9 |
| $\Delta\Theta$ | 2,56 | 2,93 | 2,78 | 3,0 |
| $S$ | 0,374 | 0,383 | 0,383 | 0,379 |
| Mittel = $S$ **0,380** | | | | |

Für $NH_4ONO_5$ war diese Erhitzungstemperatur bereits zu hoch, so daß ich für diese Substanz nicht das nämliche Verfahren anwenden konnte; denn bei Benützung von Schwefeläther als Siedeflüssigkeit war die Temperaturdifferenz zwischen dem erhitzten Körper und der Flüssigkeit im Calorimeter zu klein, um brauchbar genaue Resultate erhalten zu können.

Deßhalb bestimmte ich die specifische Wärme durch die bereits anfangs erwähnte Methode der Abkühlung des betreffenden Körpers auf 0° und berechnete die specifische Wärme aus der im Calorimeter hervorgebrachten Abkühlung.

| $NH_4Cl$ | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV |
| *P* | 42,310 | 32,077 | 39,782 | 8,553 |
| *W* | 74,476 | 73,325 | 75,027 | 74,668 |
| $\Theta_o$ | 384,0 | 280,0 | 428,5 | 375,1 |
| $\Theta_n$ | 322,4 | 346,6 | 361,0 | 359,8 |
| $\Theta$ | 25,70° C. | 18,99 | 29,17 | 28,91 |
| $\Delta\Theta$ | 5,25 | 2,98 | 5,61 | 1,19 |
| *S* | 0,360 | 0,359 | 0,363 | 0,359 |

Mittel $S =$ **0,360**

| $NH_4ONO_5$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V |
| *P* | 37,188 | 32,070 | 24,870 | 25,936 | 21,804 |
| *W* | 74,518 | 74,748 | 74,914 | 74,831 | 75,415 |
| $\Theta_o$ | 396,9 | 401,8 | 407,7 | 403,9 | 446,6 |
| $\Theta_n$ | 331,5 | 343,5 | 360,2 | 353,1 | 399,0 |
| $\Theta$ | 26,47 | 27,56 | 29,10 | 28,44 | 32,48 |
| $\Delta\Theta$ | 5,59 | 4,92 | 3,88 | 4,23 | 3,88 |
| *S* | 0,423 | 0,415 | 0,403 | 0,429 | 0,413 |

Mittel $S =$ **0,417.**

Durch mehrere Probeversuche mit Kalkspath ergab sich, daß diese Resultate im Mittel immer um 4½ Pct. zu klein ausfielen [1]). Bringt man dies hier in Rechnung, so erhält man für beide Substanzen die Werthe **0·377** und **0·436**.

[1]) Wahrscheinlich rührt der Fehler von dem Umstande her, daß der Quecksilberfaden feiner Thermometer beim Sinken in Folge der Reibung etwas zurückbleibt, was hier eine Verkleinerung des $\Delta\Theta$ zur Folge hat.

## Zusammenstellung der Resultate und Schlussfolgerungen.

Die vorliegend mitgetheilten Zahlen ordnen sich in folgender Weise:

| | $NH_4Cl$ | $N_2H_4\Theta_3$ | |
|---|---|---|---|
| Werthe, welche bei 100° erhalten wurden, und in Folge bereits eingetretener Erweichung als zu groß zu betrachten sind: | 0·405 | 0·507 | (*A*) |
| | 0·401 | 0·509 | |
| | 0·404 | 0·506 | |
| | 0·403 | 0·507 | |
| Werthe, welche bei niederer Temperatur aber durch weniger genaues Verfahren gewonnen wurden. Durch Controlversuche mit Kalkspath zeigten sich dieselben um 1/7·44 zu groß | 0·426 | 0·476 | (*B*) |
| | 0·443 | 0·492 | |
| | 0·454 | 0·495 | |
| | 0·441 | 0·488 | |
| und geben durch eine diesbezügliche Correction die Werthe: | 0·381 | 0·422 | (*C*) |
| Werthe erhalten beim Erhitzen auf 44° C. nach verläßlicher Methode: | 0·374 | | (*D*) |
| | 0·383 | | |
| | 0·383 | — | |
| | 0·379 | | |
| | 0·380 | | |
| Werthe erhalten durch Abkühlen auf 0°, welche sich durch Probeversuche mit Kalkspath um 4·5% zu klein ergaben: | 0·360 | 0·423 | (*E*) |
| | 0·359 | 0·415 | |
| | 0·363 | 0·403 | |
| | 0·359 | 0·429 | |
| | 0·360 | 0·413 | |
| | | 0·417 | |
| Darnach corrigirte Werthe: | 0·377 | 0·436 | (*F*) |

Um aus diesen Daten die wahrscheinlichsten Werthe zu gewinnen, verwerfe ich die unter (*A*) angeführten wegen zu hoher Temperatur, nehme statt der unter (*B*) und (*E*) die durch Controlversuche corrigirten Werthe unter (*C*) und (*F*), nebst dem ver-

läßlichen Werthe unter (*D*) und berechne aus diesen das arithmetische Mittel:

| $NH_4Cl$ | $N_2H_4\theta_3$ |
|---|---|
| 0·381 | |
| 0·380 | 0·422 |
| 0·377 | 0·436 |
| 0·379 | 0·429 |

Mit Weglassung der unsicheren dritten Decimale hätte man also als wahrscheinlichste Werthe für die Wärmacapacität des Salmiaks: 0·38, des salpetersauren Ammoniaks: 0·43.

Berechnet man daraus die Atomwärme so findet man für

| | $NH_4Cl$ | $N_2H_4\theta_3$ |
|---|---|---|
| Atomgewicht | 53·5 | 80 |
| Specifische Wärme | 0·38 | 0·43 |
| Atomwärme | 20·33 | 34·40 |

Setzt man die Atomwärme von H = 2·3, von $\theta$ = 4, von Cl = 6·4, so hat man:

| | | |
|---|---|---|
| Atomwärme von | $H_4$ = 9·2 | $H_4$ = 9·2 |
| | Cl = 6·4 | $\theta_3$ = 12·0 |
| Summe . | 15·6 | 21·2 |

Daraus ergibt sich durch Subtraction

die Atomwärme des N = 4·73 13·2/2 = 6·6.

Wie man sieht, differiren diese beiden Werthe beträchtlich.

Ihr Mittel gäbe den Werth 5·665.

Setzt man diesen ein, indem man rückwärts daraus die specifische Wärme der beiden untersuchten Substanzen ableitet, so erhält man für $NH_4Cl$ 0·397, für $N_2H_4\theta_3$ 0·407.

Der erste Werth übersteigt den der sämmtlichen der genauen Bestimmungen und nähert sich den bei 100° gefundenen Zahlen; der zweite Werth sinkt unter die Grenze der Versuchsresultate, indem nur ein einziger, durch die Controlversuche mit Kalkspath sicher als zu klein erkannter Werth noch ein wenig niedriger ausfiel (nämlich 0·403).

Daraus wäre der Schluß zu ziehen:

Die Abweichungen der berechneten und beobachteten specifischen Wärmen der untersuchten Stickstoffverbindungen sind durch die Versuchsfehler allein nicht zu erklären.

Durch dieses Resultat wird man sich aber nicht verleiten lassen, das Kopp'sche Gesetz gänzlich zu verwerfen; vielmehr wird man seine Giltigkeit ebenso, wie z. B. die des Gay Lussac'schen oder Mariott'schen trotz der Ausnahmen anerkennen, und annehmen, daß die Abweichungen daher rühren, daß außer der Temperaturerhöhung noch andere innere Arbeit durch die zugeführte Wärme verrichtet wird, wodurch die scheinbare Wärmecapacität beim salpetersauren Ammoniak rascher erhöht wird, als beim Salmiak.

Diese Annahme stimmt damit überein, daß sich ersterer Körper dem Schmelz- und Zersetzungspunkte näher, also in einem verhältnißmäßig anderen molecularen Zustande befindet als letzterer. $NH_4Cl$ zwischen 20° und 100° untersucht, gibt für die Atomwärme des N nahezu dieselbe Zahl wie eine Untersuchung des $N_2H_4\Theta_3$ zwischen 0° und 30° Cels. Genügend weit vom Schmelz- und Dissociationspunkte entfernt würden beide Körper wahrscheinlich auch bei derselben Temperatur identische Resultate liefern.